

# Method for making hydride cathode of nickel-metal hydride storage battery

Publication number: CN1207589 (A)

Publication date: 1999-02-10

Inventor(s): LI RONG [CN]; LI JUN [CN]; SU HANG [CN]

Applicant(s): CENTRAL IRON & STEEL INST MIN [CN]

Classification:

- International: H01M4/04; H01M4/26; H01M4/04; H01M4/26; (IPC1-7): H01M4/04; H01M4/26

- European:

Application number: CN19981017407.19980819

Priority number(s): CN19981017407.19980819

Also published as:

CN1072845 (C)

## Abstract of CN 1207589 (A)

The present invention relates to a method for making a hydride cathode of nickel-metal hydride storage battery. The method is characterized by that metal oxides, e. g. CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> are added directly to hydride cathode material, or the above-mentioned oxides are applied directly on surface of the prepared metal hydride electrode, to enhance wettability of the electrode and inhibit separating-out of H<sub>2</sub>, resulting in reduction of internal pressure and resistance for the battery.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

H01M 4/04

H01M 4/26

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98117407.8

[43]公开日 1999年2月10日

[11]公开号 CN 1207589A

[22]申请日 98.8.19 [21]申请号 98117407.8

[71]申请人 冶金工业部钢铁研究总院

地址 100081北京市学院南路76号

[72]发明人 李 萍 李 君 苏 航

吴建民 付静媛

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所

代理人 成光祐

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 镍-金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法

[57]摘要

本发明涉及可充电的金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法。本发明所述方法的主要技术特征是在氢化物负极材料中直接加入金属氧化物 CuO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 或者将上述氧化物直接涂覆在已制备好的金属氢化物电极的表面, 以此提高电极的浸润性, 抑制 H<sub>2</sub> 的析出, 达到降低电池内压和内阻的目的。

## 权 利 要 求 书

1、一种镍—金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法，包括如下工艺步骤：

### (1)、原料准备

将成分为  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  的储氢合金经真空冶炼炉熔炼并浇铸成锭后，再破碎成平均粒度为  $30\text{--}50\mu\text{m}$  的储氢合金粉；

将  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中任一种或两者之和的氧化物制成平均粒度为  $0.5\text{--}10\mu\text{m}$  的混合氧化物粉。

### (2)、配制氢化物负极合金粉

将平均粒度为  $30\text{--}50\mu\text{m}$  的  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  储氢合金粉和平均粒度为  $0.5\text{--}10\mu\text{m}$  的  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的混合氧化物粉同时加入混料机中进行混合，配制成氢化物负极合金粉；两者的混合配比（重量%）为：

$\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  储氢合金粉  $80\text{--}99\%$ ， $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  混合氧化物粉  $1\text{--}20\%$ ；

### (3)、配制复合合成浆

将上述所配制的氢化物负极合金粉加入到由羧甲基纤维素钠溶液、聚四氢乙烯乳液两者中任一种或两者之和所组成的粘结剂混合液中，经搅拌均匀后，制成复合合成浆；该复合合成浆的成分配比（重量%）为：

氢化物负极合金粉为  $60\text{--}96\%$ ，粘结剂混合液为  $4\text{--}40\%$ ；

### (4)、制取泡沫式金属氢化物电极

将上述配制的复合合成浆注入泡沫式镍基体内，该泡沫式镍基体的孔隙率大于  $95\%$ ；

### (5)、轧制成形电极片

泡沫式金属氢化物电极制取后，在  $70\text{--}120^\circ\text{C}$  温度下干燥后，再轧制成  $0.4\text{--}0.6\text{mm}$  厚的电极片，即制成金属氢化物蓄电池氢化物负极。

2、一种镍—金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法，包括如下工艺步骤：

### (1)、制备储氢合金粉

将成分为  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  的贮氢合金制成平均粒度为  $30-50\text{ }\mu\text{m}$  储氢合金粉。

## (2)、配制合成浆

将上述制备的储氢合金粉加入到由羧甲基纤维素钠溶液、聚四氟乙烯乳液两者中任一种或两者之和所组成的粘结剂混合液中，经搅拌均匀后，制成合成浆，该合成浆的成分配比（重量%）为：

储氢合金粉为 60-96%，粘结剂混合液为 4-40%。

## (3)、制备泡沫式金属氢化物电极

将合成浆注入泡沫式镍基体内，该泡沫式镍基体的孔隙率大于 95%；

## (4)、轧制成形电极片

将制备的泡沫式金属氢化物电极在  $70-120^\circ\text{C}$  温度下干燥后，再轧制成 0.4-0.6mm 厚的电极片；

## (5)、电极片表面涂覆氧化物涂料

在轧制的电极片表面涂覆一层由氧化物  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中任一种或两者之和所组成的氧化物涂料，即制成金属蓄电池氢化物负极。

3、根据权利要求 1 和 2 所述的制备方法，其特征在于羧甲基纤维素钠溶液中含羧甲基纤维素钠量为 1.3-3.0%（重量%）。

4、根据权利要求 1 和 2 所述的制备方法，其特征在于聚四氟乙烯乳液中含聚四氟乙烯量  $\leq 60\%$ （重量%）。

5、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于电极片上涂覆氧化物涂料的重量为  $0.05\text{mg}/\text{cm}^2 - 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

# 说明书

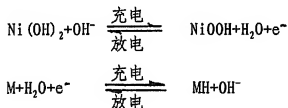
## 镍—金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法

本发明涉及可充电的金属氢化物蓄电池负极的制备方法。

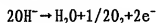
近几年来，由于镍—金属氢化物蓄电池具有高容量比、无污染、使用寿命长和工作温度范围宽等优点，得到了广泛的应用。这种蓄电池采用镍电极作正极，金属氢化物电极作负极，碱水溶液为电解液。储氢合金由于可大量吸收和放出氢气被广泛用作镍—金属氢化物蓄电池的负极材料。

在镍—金属氢化物蓄电池正负极上的反应如下：

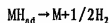
在镍正极上的反应：



通常情况下，在正极反应中，由于电池采用的是正极容量限制，因此在充电后期往往存在过充，使  $\text{OH}^-$  在正极发生氧化，析出氧气，即：

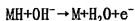
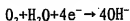


负极在充电时，H 原子先在储氢合金表面吸附 ( $\text{MH}_{\text{ad}}$ )，随即被吸收扩散到合金内部形成氢化物 (MH)。但在化成初期由于氧化膜的存在，造成电极浸润性差，减小了电极有效面积，使电流密度增大，或合金吸氢量达到最大时，初生的吸附态 H 原子就易复合形成  $\text{H}_2$  而析出，即：



这种正极析氧和负极放氢会造成电池内压的急剧升高，极易造成电池漏液爬碱，电解液逐渐干涸，使容量下降，寿命变短，因此这两种现象危害很大，尤其在电池的活化初期及高倍率充电条件下，这两种现象更是成为制约电池性能的关键因素。为了抑制正极析氧，已有大量研究报道可以提高正极

的析氧电位，同时氧气可以到负极进行还原：



而为了抑制氢气的析出，首先要选取容量较大的储氢合金作负极，同时要有活性的电极表面。

在现有技术中，为了获得活性的电极表面，中国专利申请 CN1145694A 提供了一种在合金表面涂一层贵金属如 Pd 等的方法以避免氧化膜生成。但此法成本太高，不适合规模化生产。美国专利 US5250369 在负极中添加亲水物质如 PVA，以保证电极的浸润性，减少析氢，但 PVA 的电阻较大，影响电池内阻。

本发明的目的在于提供一种能有效抑制  $H_2$  析出，降低电池内压，且工艺简单、成本低的镍-金属氢化物蓄电池氢化物负极的制备方法。

针对上述目的，本发明的技术方案是在氢化物负极材料中直接加入金属氧化物  $CuO$  和  $Co_3O_4$  中任一种或两者之和，或者将上述氧化物直接涂覆在已制备好金属氢化物电极表面，以此提高电极浸润性，抑制  $H_2$  的析出，达到降低内压的目的。

现对本发明作详细说明。

本发明所述的金属氢化物电极中活性材料的储氢合金是  $LaNi_5$  系合金，其成份为  $Mn(NiCoMnAl)_5$ 。

本发明所述的镍—金属氢化物蓄电池氢化物负极的第一种制备方法是將氧化物  $CuO$  和  $Co_3O_4$  直接加入储氢合金粉中，其具体工艺步骤如下：

### (1)、原料准备

將成分为  $Mn(NiCoMnAl)_5$  的储氢合金经真空冶炼炉熔炼并浇铸成锭后，再破碎成平均粒度为  $30-50\mu m$  的储氢合金粉；

將  $CuO$  和  $Co_3O_4$  中任一种或两者之和的氧化物制成平均粒度为  $0.5-10\mu m$  的混合氧化物粉。

### (2)、配制氢化物负极合金粉

將平均粒度为  $30-50\mu m$  的  $Mn(NiCoMnAl)_5$  储氢合金粉和平均粒度  $0.5-10$

$\mu\text{m}$  的  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的混合氧化物粉同时加入混料机中进行混合, 配制氢化物负极合金粉; 两者的混合配比 (重量%) 为:

$\text{Mn}(\text{NiCoMnAl})_5$  储氢合金粉 80-99%,  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  混合氧化物粉 1-20%;

### (3)、配制复合合成浆

将上述所配制的氢化物负极合金粉加入到由羧甲基纤维素钠溶液、聚四氟乙烯乳液两者中任一种或两者之和所组成的粘结剂混合液中, 经搅拌均匀后, 制成复合合成浆; 该复合合成浆的成分配比 (重量%) 为:

氢化物负极合金粉为 60-96%, 粘结剂混合液为 4-40%;

### (4)、制取泡沫式金属氢化物电极

将上述配制的复合合成浆注入泡沫式镍基体内, 该泡沫式镍基体的孔隙率大于 95%;

### (5)、轧制成形电极片

泡沫式金属氢化物电极制取后, 在  $70-120^\circ\text{C}$  温度下干燥后, 再轧制成 0.4-0.6mm 厚的电极片, 即制成金属氢化物蓄电池氢化物负极。

本发明镍—金属氢化物蓄电池氢化物负极的第二种制备方法是將氧化物  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  涂料直接涂覆在已制备好的氢化物负极片上, 其具体工艺步骤如下:

### (1)、制备储氢合金粉

将成分为  $\text{Mn}(\text{NiCoMnAl})_5$  的贮氢合金制成平均粒度为  $30-50\mu\text{m}$  储氢合金粉。

### (2)、配制成合成浆

将上述制备的储氢合金粉加入到由羧甲基纤维素钠溶液、聚四氟乙烯乳液两者中任一种或两者之和所组成的粘结剂混合液中, 经搅拌均匀后, 制成合成浆, 该合成浆的成分配比 (重量%) 为:

储氢合金粉为 60-96%, 粘结剂混合液为 4-40%。

### (3)、制备泡沫式金属氢化物电极

将合成浆注入泡沫式镍基体内, 该泡沫式镍基体的孔隙率大于 95%;

### (4)、轧制成形电极片

将制备的泡沫式金属氢化物电极在 70-120℃ 温度下干燥后, 再轧制成 0.4-0.6mm 厚的电极片;

#### (5)、电极片表面涂覆氧化物涂料

在轧制的电极片表面涂覆一层由氧化物  $\text{CuO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中任一种或两者之和所组成的氧化物涂料。所涂覆的涂层量为  $0.05\text{mg}/\text{cm}^2 - 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。涂覆后即制成镍-金属氢化物蓄电池氢化物负极。

在以上所述的方法中, 羧甲基纤维素钠溶液中含羧甲基纤维素钠量为 1.3-3.0% (重量%)。聚四氟乙烯乳液中含聚四氟乙烯量  $\leq 60\%$  (重量%)。

本发明所述的镍-金属氢化物蓄电池, 其正极为镍正极。电极活性材料为球形的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与导电剂镍粉及添加剂  $\text{Co}(\text{OH})_2$  三种原料按配比 100:15:10 机械混合均匀后, 再与羧甲基纤维素钠和聚四氟乙烯两者的混合溶液混合调制成浆, 并将其注入孔隙率大于 95% 的泡沫镍基体中, 制得泡沫式镍电极, 在 70-120℃ 温度下干燥后, 再轧制成 0.7-0.8mm 厚的镍正极片, 即容量为 1000-1300mAh 的电极片。

将正负极用聚丙烯无纺布的隔膜隔开, 卷绕成 AA 电池的电池芯, 注入  $6\text{N KOH} + 1\text{N LiOH}$  的电解液, 即制成镍-金属氢化物蓄电池。充分化成后, 采用内阻仪测试电池内阻。然后放入自制的内压测试仪中, 进行充电, 通过压力传感器测试电池内压。

与现有技术相比, 本发明具有如下优点:

(1)、由于本发明所制备的负极浸润性好, 氢的析出受到抑制, 因而电池内压降低, 电池内阻较小。

(2)、设备及工艺简单, 在原有泡沫镍式电极制备工艺中, 不需添加任何设备。

(3)、所采用的金属氧化物, 原料来源广泛, 成本低。

#### 实施例 1

将平均粒度  $\leq 48\mu\text{m}$  的成分为  $\text{Mn}(\text{NiCoMnAl})_3$  的储氢合金粉 100 克与  $\text{CuO}$  粉 5 克进行混合, 得到氢化物负极合金粉, 并将该负极合金粉加入到羧甲基纤维素钠含量为 2.6% (重量%) 的羧甲基纤维素钠溶液 20 毫升和聚四氟乙烯含



量为 60% 的聚四氟乙烯乳液 2 毫升组成的粘结剂混合液中，制成复合合成浆；采用刮浆法将制得的复合合成浆注入到孔隙率 > 95% 的泡沫式镍基体内，制取泡沫式金属氢化物电极，然后在 72℃ 温度下干燥 1.5 小时，再用压膜机将电极压制成 0.4mm 厚的薄片，最后精剪成尺寸为 0.4 × 39 × 100mm 的电极片，即为负极电极 1，其容量为 1600mAh。

#### 实施例 2

将实施例 1 所述的储氢合金粉 100 克，直接加入到实施例 1 所述的粘结剂混合液中，制成合成浆，采用刮浆法将合成浆注入到孔隙率 > 95% 的泡沫式镍基体内，制成泡沫式氢化物电极，经在 80℃ 干燥 1 小时后，用压膜机将电极轧制成 0.4mm 厚的薄片，精剪成 0.4 × 39 × 100mm 的电极片。然后在电极片表面涂覆 CuO 氧化物涂料，其涂层的重量为 1mg/cm<sup>2</sup>，得到表面含有金属氧化物的金属氢化物电极 2。该电极的容量为 1600mAh。

#### 实施例 3

与实施例 1 的其他原料和工艺相同，只是氧化物以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 代替 CuO，制成尺寸相同的含有金属氧化物的金属氢化物电极 3。该电极的容量为 1600mAh。

#### 实施例 4

与实施例 1 的其他原料和工艺相同，只是以 4.0 克 CuO 和 1.0 克 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 代替 5 克的 CuO，制成尺寸相同的含有金属氧化物的金属氢化物电极 4。该电极的容量为 1600mAh。

#### 对比例

其他原料和工艺与实施例 1 相同，只是金属氢化物电极只含成分为  $Mm(NiCoMnAl)_5$  的储氢合金粉，不含任何氧化物，制成尺寸相同的金属氢化物电极 5，该电极的容量为 1600mAh。

将以上 4 个实施例和 1 个对比例共 5 种负极分别与容量为 1000mAh 的泡沫式镍正极组合，按本发明所述的方法制得镍—金属氢化物蓄电池，其中电解液 6NKOH+1NLiOH 均为 2.7g，将负极 1 对应的电池记为电池 1，其余依次类推记为电池 2、电池 3、电池 4、电池 5。分别测试 5 种内阻后，将 5 种电

池采用500mA和1000mA恒流充放电,其中500mA充电150min和185min,1000mA充电80min,测试电池内压,测试结果见表1。

由表1看出,电池1-4的内阻和内压明显小于电池5,这主要是电极1-4的浸润性得到了改善,提高了电极的有效面积,使电流密度减小,这样不仅减小了内阻,而且抑制了氢气的析出,使电池内压大大降低。

为观察电极的浸润性,将电极1和电极5分别辅以容量为1000mAh的镍正极浸入含6N KOH+1N LiOH碱液的烧杯中,可以观察电极5表面布满气泡,而电极1浸润性良好,表面无气泡。采用400mAh进行充电,一开始电极5就析出大量气泡,随充电反应的进行,表面气泡逐渐消失,但电极1没有这种现象。当充电接近后期时,电极5上生成大量气泡,电极1上只有极少量气泡。充电结束后,电极1表面光滑,而电极5表面粗糙不平。这些现象说明电极1的浸润性得到较大改善,因而抑制了析氢,减小了内阻。

因此采用本发明所述方法制备的金属氢化物电极浸润性好,有效抑制了析氢,达到降低电池内压和内阻的目的。

表1 实施例和对比例相应电池的内压和内阻

项目 电池号	内压 (MPa)			内阻 (mΩ)
	500mA 充电 150min	500mA 充电 185min	1000mA 充电 电-80min	
电池1	0.209	0.889	0.642	16.7
电池2	0.283	0.604	0.697	16.9
电池3	0.165	0.401	0.596	15.8
电池4	0.160	0.392	0.586	15.5
电池5	0.6	/	1.141	20.6